

特開平7-281440

(43) 公開日 平成7年(1995)10月27日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 3 F 7/038	5 0 5			
G 0 2 B 5/20	1 0 1			
G 0 3 F 7/004	5 0 3			
7/027	5 0 2			
	5 1 1			

審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 14 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願平6-69769	(71) 出願人	000004178 日本合成ゴム株式会社 東京都中央区築地2丁目11番24号
(22) 出願日	平成6年(1994)4月7日	(72) 発明者	根本 宏明 東京都中央区築地2丁目11番24号 日本合成ゴム株式会社内
		(72) 発明者	田島 右副 東京都中央区築地2丁目11番24号 日本合成ゴム株式会社内
		(72) 発明者	別所 信夫 東京都中央区築地2丁目11番24号 日本合成ゴム株式会社内
		(74) 代理人	弁理士 鈴木 俊一郎

(54) 【発明の名称】 カラーフィルタ用感放射線性組成物

(57) 【要約】

【構成】 本発明に係るカラーフィルタ用感放射線性組成物は、[A] 顔料と、[B] 酸基を有する樹脂と、[C] フェノール性化合物と、[D] 式(1a)で示されるメラミン類または式(1b)で示されるグアニミン類と、[E] 式(II)で示されるフリル基含有トリアジンと、[G] 溶剤とを含有している。

【効果】 本発明に係るカラーフィルタ用感放射線性組成物を用いて画素を形成すると、微小サイズであっても表面に凹凸がなく基板との密着性に優れた画素を形成することができる。したがって、高精細な画素からなる高性能のカラーフィルタを、優れた歩留りで製造することができる。

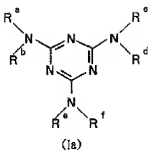
1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 【A】 顔料、

【B】 酸基を有する樹脂、

【C】 フェノール性化合物、

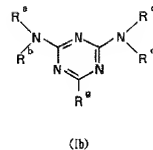


*

2

* 【D】 下記の式 (Ia) で示されるメラミン類または下記の式 (Ib) で示されるグアニミン類；

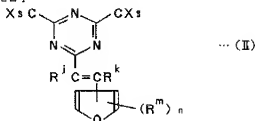
【化1】



(式中、 $R^a \sim R^f$ は、同一であっても異なってもよく、水素原子、 $-CH_2OR^g$ 基または $-(CH_2)_4OR^g$ 基であり、 R^g は、水素原子または炭素数1～6のアルキル基であり、 R^h は、アルキル基または(置換)フェニル基である。)、

【E】 下記式 (II) で示されるフリル基含有トリアジン；

【化2】



(式中、Xはハロゲン原子であり、 R^1 、 R^2 および R^3 は、それぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、カルボキシル基、酸基、炭素数1～10のアルキル基、アリール基、チオアルキル基、チオアリール基、アルコキシ基、アリーロキシ基、ケトアルキル基、ケトアリール基、炭素数1～10のアルキル基を有する3級アミノ基、炭素数1～20のアルコキシカルボニル基、アルキルカルボニル基であり、nは0～3の整数である。)、

【G】 溶剤を含有することを特徴とするカラーフィルタ用感光性組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、カラー液晶表示装置や撮像素子などに用いられるカラーフィルタを形成するためのカラーフィルタ用感光性組成物に関し、より詳しくは、高精細な画素からなる高性能のカラーフィルタを優れた歩留まりで製造するカラーフィルタ用感光性組成物に関する。

【0002】

【発明が解決しようとする問題点】 カラー液晶表示装置や撮像素子などには、カラーフィルタが用いられてい

るが、このカラーフィルタを形成するカラーフィルタ用感光性組成物としては、高感度、基板との密着性、耐薬品性などが要求されるため、一般的にネガ型レジストが用いられる。このようなネガ型レジストを用いてカラーフィルタを形成するには、通常、基板上にパターン形状の遮光層を形成し、たとえば赤色の顔料が分散されたネガ型感光性組成物を塗布した後フォトマスクを用いて露光し、次いで未露光部を通常アルカリ水溶液により溶解して現像することにより赤色画素を形成し、次いで同様に順次緑色画素、青色画素を形成することにより製造されている。

【0003】 このようなカラーフィルタ製造用のネガ型顔料分散型感光性組成物としては、従来、メタクリル酸などの酸基を含有する樹脂と、ペンタエリスリトリリアクリレートなどの多官能アクリレートと、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルエーテルなどの光ラジカル発生剤を含むネガ型感光性組成物が主に用いられている。

【0004】 しかしながらこのような感光性組成物を用いてカラーフィルタを形成しようとすると、アルカリ性水溶液を用いて現像する際に、露光により形成された画素部分がアルカリ性現像液中で彫削してしまい、得られる画素の分解能が低下したり、画素形状が変形したりすることがあった。特にこのような感光性組成物を、たとえば撮像素子などのようにシリコンウエハ上に微小(ミクロ)サイズの画素アレイを形成するなど電子工学的用途に用いると、アルカリ性水溶液を用いて現像する際に、形成した画素上にスカム(浮きカス)が発生したり、表面荒れが生じたり、画素アレイの一部が欠落したりなどの問題点があって、高精細な画素アレイを高い歩留りで製造することが困難であった。また、微小サイズの画素を形成しようとする、画素強度がより低下して、画素アレイを形成した後に配向膜、透明導電層を設ける際に画素が剝離してしまうという問題点があった。

【0005】 このような問題点を解決するものとして、たとえば赤色などの顔料と、ポリビニルフェノールと、

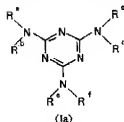
メチレート化メラミンと、1,1-ビス〔p-クロロフェニル〕-2,2,2-トリクロロエタンなどの光酸発生剤とからなるネガ型化学増幅型感光性組成物が提案されている。このような化学増幅型感光性組成物を用いてカラーフィルタを製造すると、微細な画素であっても十分な強度が得られている。

【0006】しかしながらこの感光性組成物からより微小なサイズの画素を形成しようとすると、形成した画素をアルカリ性水溶液で現像する際に、未露光部（非画素部）に感光性組成物の未溶解物（残渣）が残存したり、画素周辺にスカムが発生したりすることがあった。

【0007】このため、ミクロサイズの微小画素アレイを形成する場合においても、未露光部に感光性組成物の未溶解物が残存したり、画素周辺にスカムが発生したりすることがなく、高精細でかつ基板との密着強度に優れた画素アレイを形成することができるようなカラーフィルタ用ネガ型感光性組成物の出現が望まれていた。

【0008】

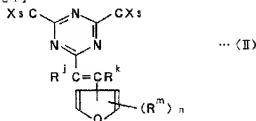
【問題点を解決するための手段】本発明は、上記のような従来技術における問題点を解消しようとするものであ



【0012】（式中、 $R^a \sim R^f$ は、同一であっても異なってもよく、水素原子、 $-\text{CH}_2\text{OR}^h$ 基または $-(\text{CH}_2)_n$ 、 OR^h 基であり、 R^b は、水素原子または炭素数1～6のアルキル基であり、 R^c は、アルキル基または（置換）フェニル基である。）、【E】下記式（I）で示されるフリル基含有トリアジンと、【G】溶剤とからなる。

【0013】

【化1】



【0014】（式中、Xはハロゲン原子であり、 R^j 、 R^k および R^m は、それぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、カルボキシ基、水酸基、炭素数1～10のアルキル基、アリール基、チオール基、チオアリール基、アルコキシ基、アリーロキシ

基、本発明によれば、顔料と、酸基を有する樹脂と、フェノール性化合物と、メラミン類またはグアニジン類と、特定の光酸発生剤（光開始剤）と、溶剤と、さらに必要に応じて特定の有機カルボン酸化合物からなるカラーフィルタ用感光性組成物が提供され、このカラーフィルタ用感光性組成物を用いてカラーフィルタを形成すると、非露光部に感光性組成物の未溶解物が残存したり、画素周辺にスカムが発生したりすることがなく、高精細でかつ密着強度に優れた画素アレイを形成することができる。

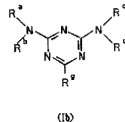
【0009】

【発明の具体的な説明】以下本発明に係るカラーフィルタ用感光性組成物について具体的に説明する。

【0010】なお本発明で「放射線」という語は、可視光線、紫外線、電子線、X線などを含む概念で用いられる。本発明に係るカラーフィルタ用感光性組成物は、【A】顔料と、【B】酸基を有する樹脂と、【C】フェノール性化合物と、【D】下記式（Ia）で示されるメラミン類または下記式（Ib）で示されるグアニジン類と；

【0011】

【化3】



基、ケトアルキル基、ケトアリール基、炭素数1～10のアルキル基を有する3級アミノ基、炭素数1～20のアルコキシカルボニル基、アルキルカルボニル基であり、nは0～3の整数である。）。

【0015】以下にこれら成分を詳細に説明する。

【A】顔料

本発明では、顔料【A】として、有機顔料または無機顔料が用いられる。

【0016】このような有機顔料としては、水または有機溶剤に不溶性の染料または顔料が挙げられ、具体的には、カーボンブラックおよびカラーインデックスC（The Society of Dyers and Colourists 出版）でピグメント（Pigment）に分類されている化合物が挙げられる。

【0017】また無機顔料としては、金属酸化物、金属錯塩などの金属化合物が挙げられ、具体的には、鉄、コバルト、アルミニウム、カドミウム、鉛、銅、チタン、マグネシウム、クロム、亜鉛、アンチモンなどの金属酸化物または複合酸化物が挙げられる。

【0018】このような顔料【A】としては、より具体的に、下記のようなカラーインデックスC1番号の化

化合物が挙げられる。C.I.Pigment Yellow 24, C.I.Pigment Yellow 31, C.I.Pigment Yellow 53, C.I.Pigment Yellow 83, C.I.Pigment Orange 43, C.I.Pigment Red 105, C.I.Pigment Red 149, C.I.Pigment Red 176, C.I.Pigment Red 177, C.I.Pigment Red 208, C.I.Pigment Violet 14, C.I.Pigment Violet 23, C.I.Pigment Violet 29, C.I.Pigment Blue 15, C.I.Pigment Blue 15:3, C.I.Pigment Blue 15:6, C.I.Pigment Blue 22, C.I.Pigment Blue 28, C.I.Pigment Green 7, C.I.Pigment Green 15, C.I.Pigment Green 25, C.I.Pigment Green 36, C.I.Pigment Brown 28, C.I.Pigment Black 1, C.I.Pigment Black 7 などの。

【0019】これらの顔料は、単独で用いてもよく、2種以上混合して調色することもできる。本発明では、顔料【A】は、酸基を有する樹脂【B】100重量部に対して、通常10～1000重量部、好ましくは20～500重量部の量で用いられる。

【0020】本発明に係るカラーフィルタ用感光性樹脂組成物において、顔料【A】含有量が酸基を有する樹脂【B】100重量部に対して10重量部未満であると色濃度が充分に得られにくくなり、一方1000重量部を超えると非画素部の地汚れおよび膜残りを生じることがある。

【0021】「B」酸基を有する樹脂

本発明では、酸基を有する樹脂【B】として、酸モノマー【B-1】と、この酸モノマーと共重合可能なモノマー【B-2】との共重合体が好ましく用いられる。

【0022】このような酸基を有する樹脂【B】を形成する際に用いられる酸モノマー【B-1】としては、分子中に少なくとも1個以上のカルボキシル基を有する不飽和カルボン酸（たとえば、不飽和モノカルボン酸、不飽和ジカルボン酸）が挙げられる。不飽和カルボン酸としては、具体的に、(メタ)アクリル酸、クロトン酸、イタコン酸、マレイン酸、フマル酸などが挙げられる。

【0023】これらは、単独であるいは組み合わせで用いられる。またモノマー【B-2】としては、具体的に、スチレン、 α -メチルスチレン、ビニルトルエンなどの芳香族ビニル化合物、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、ブチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、ベンジル(メタ)アクリレートなどの不飽和カルボン酸アルキルエステル、アミノエチルアクリレートなどの不飽和カルボン酸アミノアルキルエステル、グリシジル(メタ)アクリレートなどの不飽和カルボン酸グリシジルエステル、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニルなどのカルボン酸ビニルエステル(メタ)アクリロニトリル、 α -クロルアクリロニトリルなどのシアン化ビニル化合物、1,3-ブタジエン、イソプレンなどの脂肪族共役ジエン、それぞれ末端に(メタ)アクリロイル基を有するポリスチレン、ポリメチル(メタ)アクリレート、ポリブ

チル(メタ)アクリレート、ポリシリコーンなどのマクロモノマーなどが挙げられる。

【0024】これらは、単独であるいは組み合わせで用いられる。酸基を有する樹脂【B】を形成するに際しては、上記のような酸モノマー【B-1】は、モノマー合計100重量%に対して、好ましくは5重量%～50重量%の量で、より好ましくは10重量%～40重量%の量で用いられる。

【0025】このような酸基を有する樹脂【B】としては、具体的には、ベンジルメタクリレート/メタクリル酸/スチレン共重合体、メチルメタクリレート/メタクリル酸/スチレン共重合体、ベンジルメタクリレート/メタクリル酸/ポリスチレンマクロモノマー共重合体、メチルメタクリレート/メタクリル酸/ポリスチレンマクロモノマー共重合体などが挙げられる。

【0026】このような酸モノマー【B-1】から誘導される構成単位を含有する酸基を有する樹脂【B】は、アルカリ溶解性を示す。特に上記のような量で酸モノマー【B-1】を用いて得られる酸基を有する樹脂【B】は、アルカリ現像液への溶解性に優れており、未溶解物を発生しにくく、非画素部に対応する基板上に地汚れや膜残りなどが発生しにくい。またこの酸基を有する樹脂【B】から形成される色画素は、アルカリ現像液中に過剰に溶解してしまうことがなく、基板との密着性に優れて基板から脱落しにくい。

【0027】本発明で用いられる酸基を有する樹脂【B】は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC; THFをキャリアーとする)で測定されるポリスチレン換算重量平均分子量が、好ましくは3,000～30,000、000であり、より好ましくは5,000～100,000である。

【0028】このような分子量を有する酸基を有する樹脂【B】は、現像時に色画素周辺にスカムを発生しにくく、シャープなパターンエッジを有する画素を形成しやすくとともに、非画素部基板上に未溶解物が残存しにくく、地汚れや膜残りなどを発生しにくい。さらにこのような酸基を有する樹脂【B】を用いると、最適条件下で現像しうる現像時間が長くなり、いわゆる現像時間のマージンが大きくなる。

【0029】「C」フェノール性化合物

本発明で用いられるフェノール性化合物【C】としては、具体的に、フェノール、o-, m-, p-クレゾール、ヒドロキノン、カテコール、レゾルシノール、ピロガロール、没食子酸、フロログリシノール、ビスフェノール(A、P、S、F、AF)、メチレンビスフェノール、4,4'-エチレンジビスフェノール、4,4'-シクロヘキシリデンビスフェノール、4,4'-(1-フェニルエチリデン)ビスフェノール、4,4'-(1-メチルエチリデン)ビス[2-(2-プロペニル)フェノール]、4,4'-オキシビスフェノール、4,4',4''-エチリジントリス[2-メチルフェノール]

ル]、4,4'-(1-フェニルエチリデン)ビス[2,6-ジメチルフェノール]、4,4'-(4-ヒドロキシフェニル)メチレン]ビス[2-メチルフェノール]、4,4'-(3,4-ジヒドロキシフェニル)メチレン]ビス[2-メチルフェノール]、4,4'-(4-ヒドロキシフェニル)メチレン]ビス[2,6-ジメチルフェノール]、2,2'-(2-ヒドロキシフェニル)メチレン]ビス[3,5-ジメチルフェノール]、4,4'-(3-ヒドロキシフェニル)メチレン]ビス[2,6-ジメチルフェノール]、2,2'-(4-ヒドロキシフェニル)メチレン]ビス[3,5-ジメチルフェノール]、4,4'-(2-ヒドロキシフェニル)メチレン]ビス[2,4,6-トリメチルフェノール]、4,4',4'',4'''-(1,2-エタンジリデン)テトラキス[2-メチルフェノール]、4,4',4'',4'''-(1,4-フェニレンジメチリジン)テトラキスフェノール、4,4',4'',4'''-(1,2-エタンジリデン)テトラキス[2,6-ジメチルフェノール]、4,4',4'',4'''-(1,3-フェニルプロパン)ビス[2,4,6-トリヒドロキシベンゾフェノン]、2,3,4-トリヒドロキシベンゾフェノン、2,3,4,6-トリヒドロキシベンゾフェノン、2,3,4,3',3'-テトラヒドロキシベンゾフェノン、2,3,4,2'-テトラヒドロキシ-4'-メチルベンゾフェノン、2,3,4,2',6'-ペンタヒドロキシベンゾフェノン、2,4,6,3',4',5'-ヘキサヒドロキシベンゾフェノンなどが挙げられる。

【0030】これらのうち、ビスフェノール(A、S、F、A F)、4,4'-(1-フェニルエチリデン)ビスフェノール、1,1,1-トリ(p-ヒドロキシフェニル)エタン、1,1,3-トリス(2,5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)-3-フェニルプロパン、4'-[1-[4-[1-[4-ヒドロキシフェニル]-1-メチルエチル]フェニル]エチリデン]ビスフェノール、2,2,4-トリメチル-7,2',4'-トリヒドロキシフラバン、3,3,3',3'-テトラメチル-1,1'-スピロビインデン-5,6,7,5',6',7'-ヘキサノールが好ましい。

【0031】これらは、単独で用いてもあるいは2種以上組み合わせ用いてもよい。このようなフェノール性化合物[C]は、酸基を有する樹脂[B]100重量部に対して、通常5〜200重量部、好ましくは20〜100重量部の量で用いられる。

【0032】なおフェノール性化合物[C]が、酸基を

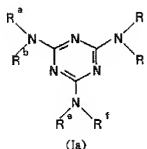
有する樹脂[B]100重量部に対して5重量部未満の量であると、後述するようなメラミン類またはグアニミン類とこのフェノール性化合物[C]とが充分に架橋しないため、これらを含む組成物は現象時に膨潤しやすくなって、変形した画素が得られることがある。一方、200部を越えると、塗膜形成時の成膜性が低下することがある。

【0033】[D]メラミン類またはグアニミン類

本発明で用いられるメラミン類は、下記式(Ia)で示される。

【0034】

【化5】



【0035】式中、R^a〜R^fは、同一であっても異なってもよく、水素原子、-CH₂OR^b基または-(CH₂)_nOR^b基であり、R^bは、水素原子または炭素数1〜6のアルキル基である。

【0036】このようなメラミン化合物としては、具体的に、メラミン、モノメチロールメラミン、ジメチロールメラミン、トリメチロールメラミン、テトラメチロールメラミン、ペンタメチロールメラミンなどの部分メチロール化メラミン、部分ブチロール化メラミン、ヘキサメチロールメラミン、ヘキサブチロールメラミン、およびこれらメチロールメラミンまたはブチロールメラミンのアルキル化体たとえば、モノメトキシメチルメラミン、ジメトキシメチルメラミン、トリメトキシメチルメラミン、テトラメトキシメチルメラミン、ペンタメトキシメチルメラミンなどの部分メトキシメチル化メラミン、部分ブトキシメチル化メラミン、ヘキサメトキシメチルメラミン、ヘキサブトキシメチルメラミンなどが挙げられる。

【0037】また本発明で用いられるグアニミン類は、下記式(Ib)で示される。

【0038】

【化6】

ル)ピニレン]-4,6-ビス(トリクロメチル)-s-トリアジン、2-[(5'-エチル-2'-フリル)ピニレン]-4,6-ビス(トリクロメチル)-s-トリアジン、2-[(4'-エチル-3'-フリル)ピニレン]-4,6-ビス(トリクロメチル)-s-トリアジン、2-[(5'-エチル-3'-フリル)ピニレン]-4,6-ビス(トリクロメチル)-s-トリアジン、2-[(3',4'-ジメチル-2'-フリル)ピニレン]-4,6-ビス(トリクロメチル)-s-トリアジン、2-[(4',5'-ジメチル-2'-フリル)ピニレン]-4,6-ビス(トリクロメチル)-s-トリアジン、2-[(3',4'-ジエチル-2'-フリル)ピニレン]-4,6-ビス(トリクロメチル)-s-トリアジン、2-[(4',5'-ジエチル-2'-フリル)ピニレン]-4,6-ビス(トリクロメチル)-s-トリアジン、2-[(3',4',5'-トリメチル-2'-フリル)ピニレン]-4,6-ビス(トリクロメチル)-s-トリアジン、2-[(5'-クロロ-2'-フリル)ピニレン]-4,6-ビス(トリクロメチル)-s-トリアジン、2-[(4'-ヒドロキシ-2'-フリル)ピニレン]-4,6-ビス(トリクロメチル)-s-トリアジン、2-[(5'-ヒドロキシ-2'-フリル)ピニレン]-4,6-ビス(トリクロメチル)-s-トリアジン、2-[(5'-シアノ-2'-フリル)ピニレン]-4,6-ビス(トリクロメチル)-s-トリアジン、2-[(5'-ニトロ-2'-フリル)ピニレン]-4,6-ビス(トリクロメチル)-s-トリアジン、2-[(4'-カルボキシ-2'-フリル)ピニレン]-4,6-ビス(トリクロメチル)-s-トリアジン、2-[(4'-フェニル-2'-フリル)ピニレン]-4,6-ビス(トリクロメチル)-s-トリアジン、2-[(5'-フェニル-2'-フリル)ピニレン]-4,6-ビス(トリクロメチル)-s-トリアジン、2-[(4'-チオフェニル-2'-フリル)ピニレン]-4,6-ビス(トリクロメチル)-s-トリアジン、2-[(4'-メトキシ-2'-フリル)ピニレン]-4,6-ビス(トリクロメチル)-s-トリアジン、2-[(5'-エトキシ-2'-フリル)ピニレン]-4,6-ビス(トリクロメチル)-s-トリアジン、2-[(4'-ジメチルアミノ-2'-フリル)ピニレン]-4,6-ビス(トリクロメチル)-s-トリアジン、2-[(5'-ジエチルアミノ-2'-フリル)ピニレン]-4,6-ビス(トリクロメチル)-s-トリアジン、2-[(5'-ベンジル-2'-フリル)ピニレン]-4,6-ビス(トリクロメチル)-s-トリアジンなどが挙げられる。

【0048】これらのうちでも、結合位が2位であり4位または5位に置換基を有するフリル基を有するトリアジンおよび結合位が3位であるフリル基を有するトリアジンが好ましく、特に2-[(5'-メチル-2'-フリル)ピニレン]-4,6-ビス(トリクロメチル)-s-トリアジン、2-[(5'-エチル-2'-フリル)ピニレン]-4,6-ビス(トリクロメチル)-s-トリアジン、2-[(5'-プロピル-2'-フリル)ピニレン]-4,6-ビス(トリクロメチル)-s-トリアジン、2-[(5'-エチル-2'-フリル)ピニレン]-4,6-ビス(トリクロメチル)-s-トリアジンなどが好ましく用い

られる。

【0049】上記のようなフリル基含有トリアジン[E]は、酸基を有する樹脂[B]100重量部に対して、通常0.001~50重量部、好ましくは0.01~30重量部の量で用いられる。

【0050】上記のような光酸発生剤は、増感剤とともに用いることができる。このような増感剤としては、たとえば、3位および/または7位に置換基を有するクマリン類、フラボン類、ジベンザルアセトン類、ジベンザルシクロヘキサノン類、カルコン類、キサンテン類、チオキサンテン類、ボルフィリン類、アクリジン類などが挙げられる。

【0051】本発明に係るカラーフィルタ用感光性樹脂組成物が上記のような量で光酸発生剤であるフリル基含有トリアジン[E]を含有していると、露光によって充分量の酸が発生して、フェノール化合物とメラミン類またはグアニン類との架橋を充分に進行させ、強度に優れた画素を形成する。またこの光酸発生剤としてのフリル基含有トリアジン[E]は、溶剤[F]に対する溶解性に極めて優れており、保存中に光酸発生剤が析出してしまふことがなく保存安定性に優れたカラーフィルタ用感光性樹脂組成物を形成することができる。

【0052】なおフリル基含有トリアジン[E]が、酸基を有する樹脂[B]100重量部に対して0.001重量部未満の量であると、光酸発生剤が不足して露光によって充分量の酸が発生せずフェノール化合物とメラミン類またはグアニン類との架橋が充分に進まなくなるため、現像後に残膜率が低下したり、画素の耐熱性、耐薬品性が低下してしまふことがあり、一方、50重量部を越えると、感度が低下することがある。

【0053】[F]有機カルボン酸化合物
本発明では、カラーフィルタ用感光性樹脂組成物を形成するに際して、上記のような各成分とともに、必要に応じて有機カルボン酸化合物[F]を用いることもできる。

【0054】本発明で用いられる有機カルボン酸化合物[F]は、分子量が1,000以下であって、分子中に少なくとも一個の酸基(カルボキシル基)を有している。このような有機カルボン酸化合物[F]としては、具体的に、脂肪族カルボン酸またはフェニル基含有カルボン酸が用いられる。

【0055】脂肪族カルボン酸としては、具体的に、辛酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、吉草酸、ピバ酸、カプロン酸、ジエチル酢酸、エナント酸、カプリル酸などのモノカルボン酸、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメジン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ブラシル酸、メチルマロン酸、エチルマロン酸、ジメチルマロン酸、メチルコハク酸、テトラメチルコハク酸、シクロヘキサジカルボン酸、イタコン酸、シトラコン酸、マレイン酸、フマル酸など

のジカルボン酸、トリカルバリル酸、アコニット酸、カンボロン酸などのトリカルボン酸などが挙げられる。

【0056】またフェニル基含有カルボン酸としては、フェニル基に直接カルボキシル基が結合した芳香族カルボン酸およびフェニル基に炭素結合を介してカルボキシル基が結合したカルボン酸が挙げられる。

【0057】このようなフェニル基含有カルボン酸としては、具体的に、安息香酸、トルミル酸、クミン酸、ヘリト酸、メシチレン酸などのモノカルボン酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、トリメリット酸、トリメシチレン酸、メロファン酸、ヒドメリット酸などのポリカルボン酸、フェニル酢酸、ヒドロトロパ酸、ヒドロケイ皮酸、マンデル酸、フェニルコハク酸、アトロパ酸、ケイ皮酸、シンナミリデン酢酸、クマール酸、ウンベル酸などが挙げられる。

【0058】これらのうち、マロン酸、シトラコン酸、イタコン酸、メサコン酸、フマル酸、フタル酸などの脂肪族または芳香族ジカルボン酸が好ましい。上記のような有機カルボン酸化合物【E】は、単独であるいは組み合わせて用いられる。

【0059】本発明に係るカラーフィルタ用感光放射性組成物は、上記のような有機カルボン酸化合物【F】を、組成物中に0.001~10重量%、好ましくは0.001~1重量%の量で含有していてもよい。

【0060】カラーフィルタ用感光放射性組成物が、有機カルボン酸化合物を含有していること、基板上の非画素部に未溶解物を残存することなく現像することができ、ため好ましい。なおカラーフィルタ用感光放射性組成物中の有機カルボン酸化合物の含有量が10重量%を超えると、画素と基板との密着性が低下することがある。

【0061】【G】溶剤

本発明で用いられる溶剤【G】としては、具体的に、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテルなどのグリコールエーテル類、メチルセロソルブアセテート（エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、メトキシエチルアセテート）、エチルセロソルブアセテート（エトキシエチルアセテート）などのセロソルブアセテート（エチレングリコールアルキルエーテルアセテート）類、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテルなどのジエチレングリコール類、プロピレングリコールメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールエチルエーテルアセテートなどのプロピレングリコールアルキルエーテルアセテート類、ジエチレングリコールジメチルエーテル、テトラヒドロフランなどのエーテル類、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、2-ヘプタノン、3-ヘプタノンなどのケトン類、2-ヒドロキシプロピオン酸メチル、2-ヒドロキシプロピオン酸エチル、2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオン酸エチル、メチル-3-

メトキシプロピオネート、エチル-3-メトキシプロピオネート、メチル-3-エトキシプロピオネート、エチル-3-エトキシプロピオネート（3-エトキシプロピオネートエチル）、エトキシ酢酸エチル、オキシ酢酸エチル、2-ヒドロキシ-3-メチルブタン酸メチル、3-メチル-3-メトキシブチルアセテート、3-メチル-3-メトキシブチルプロピオネート、3-メチル-3-メトキシブチルブチレート、酢酸エチル、酢酸ブチル、ギ酸アミル、酢酸イソアミル、酢酸イソブチル、プロピオン酸ブチル、酪酸イソプロピル、酪酸エチル、酪酸ブチルなどのエステル類、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素類、ヒルビン酸メチル、ヒルビン酸エチル、ヒルビン酸プロピル、アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル、2-オキソブタン酸エチルなどが挙げられる。

【0062】さらに、ベンジルエチルエーテル、ジヘキシルエーテル、アセトニルアセトン、イソホロン、カプロン酸、カプリル酸、1-オクタノール、1-ノナノール、ベンジルアルコール、酢酸ベンジル、安息香酸エチル、シュウ酸ジエチル、マレイン酸ジエチル、γ-ブチロラクトン、炭酸エチル、炭酸プロピル、フェニルセソルブアセテートなどの高沸点溶剤を挙げることでもできる。

【0063】これらのうち、ジエチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールエチルエーテルアセテート、シクロヘキサノン、2-ヘプタノン、3-ヘプタノン、2-ヒドロキシプロピオン酸エチル、メチル-3-メトキシプロピオネート、エチル-3-メトキシプロピオネート、メチル-3-エトキシプロピオネート、エチル-3-エトキシプロピオネート、酢酸ブチル、ギ酸アミル、酢酸イソアミル、酢酸イソブチル、プロピオン酸ブチル、酪酸イソプロピル、酪酸エチル、酪酸ブチル、ヒルビン酸エチル、γ-ブチロラクトンなどが好ましい。

【0064】これらは、2種以上組み合わせ用いることもできる。本発明では、溶媒【G】は、通常酸基を有する樹脂【B】100重量部に対して100~10000重量部、好ましくは500~5000重量部の量で用いられる。

【0065】カラーフィルタ用感光放射性組成物
本発明に係るカラーフィルタ用感光放射性組成物は、上記のような各成分からなるが、必要に応じて添加剤を含有していてもよい。このような添加剤としては、具体的に、充填剤、他の高分子化合物、界面活性剤、密着促進剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、凝集防止剤などが挙げられる。

【0066】より具体的には、ガラス、アルミナなどの充填剤、ポリビニルアルコール、ポリエチレングリコールモノアルキルエーテル、ポリフロアルキルアクリレートなどの他の高分子化合物、ノニオン系、カチオン

系、アニオン系などの界面活性剤、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリス(2-メトキシエトキシ)シラン、N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、2-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、3-クロロプロピルメチルジメトキシシラン、3-クロロプロピルトリメトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3-メルカプトプロピルトリメトキシシランなどの密着促進剤、2,2-チオビス(4-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、2,6-ジ-tert-ブチルフェノールなどの酸化防止剤、2-(3-tert-ブチル-5-メチル-2-ヒドロキシフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール、アルコキシベンゾフェノンなどの紫外線吸収剤、ポリアクリル酸ナトリウムなどの凝集防止剤が挙げられる。

【0067】本発明に係るカラーフィルタ用感光放射線性組成物は、たとえば遮光層パターンが形成されている基板上に、フォトリソグラフィにより色素を形成してカラーフィルタを製造するために用いられるが、このカラーフィルタ用感光放射線性組成物によると、ミクロサイズの色素を形成する際にも、基板および遮光層パターンとの密着性に優れた色素を形成することができる。また非露光部に感光放射線性組成物の未溶解物が残存することなく色素を形成することができる。

【0068】したがって本発明に係るカラーフィルタ用感光放射線性組成物を用いると、高性能のカラーフィルタを

*を優れた歩留りで製造することができる。なお本発明では、カラーフィルタ用感光放射線性組成物を用いて色素を形成する際に、現象液としては、炭酸ナトリウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、テトラメチルアンモニウムハイドロオクサイドなどのアルカリ性溶液を用いることが好ましい。

【0069】

【実施例】次に本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明はこれら実施例により限定されるものではない。

【0070】

【実施例1】表面にナトリウムイオンの溶出を防止するSiO₂膜が形成されたソーダガラス基板表面上に、所望されるパターン形状の遮光層を形成し、さらに表1に示すようなカラーフィルタ用感光放射線性組成物1をスピンコーターにより所望厚さに塗布した後、80℃で2分間ソフトベークを行った。次いで冷却した後、形成されたカラーフィルタ層を、10μm×10μmの色素サイズのネガ用フォトマスクを通して高圧水銀ランプによって200mJ/cm²の紫外線に露光した。次いで、この基板をホットプレートにより90℃で2分間ポストエクスポージャーベークを行ない、冷却した後、25℃の0.1重量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液に1分間浸漬して現像した。超純水ですすぐした後風乾して10μm×10μmの赤色色素アレイを形成した。

【0071】

【表1】

組成物1	化合物名	重量部
[A] 顔料	C. I. Pigment Red 177 (赤色)	150
[B] 酸基を含有する樹脂	ベンジルメタクリレート/メタクリル酸/スチレン共重合体 (重量組成比85/25/10、重量平均分子量 40,000)	100
[C] フェノール性化合物	ビスフェノールA	80
[D] メラミン類等	ヘキサメトキシメチルメラミン	20
[E] フリル基含有 トリアジン	2-[(5'-メチル-2'-フリル) ビニレン]-4,6-ビス(トリクロ ロメチル)-s-トリアジン	10
[G] 溶剤	ジエチレングリコールジメチルエーテル	1500

【0072】上記のようにしてガラス基板上に10μm角の色素アレイを製造したところ、色素が剥離することなく赤色カラーフィルタを形成することができた。ま

た光開裂剤が析出することもなかった。

【0073】なおこの赤色カラーフィルタを光学顕微鏡により詳細に観察すると、基板周辺部に僅かにスカムお

および残渣を伴った画素が認められた。

【0074】

【実施例2】実施例1において、カラーフィルタ用感光線性組成物1に代えて表2に示すカラーフィルタ用感光

※放射線性組成物2を用いた以外は、実施例1と同様にし
て赤色画素を形成した。

【0075】

【表2】

組成物 2	化合物名	重量部
[A] 顔 料	C. I. Pigment Red 177 (赤色)	150
[B] 酸基を含有する樹脂	ベンジルメタクリレート/メタクリル酸/スチレン共重合体 (重量組成比65/25/10、重量平均分子量 40,000)	100
[C] フェノール性化合物	ビスフェノールA	80
[D] メラミン類等	ヘキサメトキシメチルメラミン	20
[E] フリル基含有 トリアジン	2-[(5'-メチル-2'-フリル) ビニレン]-4,6-ビス (トリクロ ロメチル)-s-トリアジン	10
[F] 有機酸化合物	アジピン酸	5
[G] 溶 剤	ジエチレングリコールジメチルエーテル	1500

【0076】上記のようにしてガラス基板上に10μm角の色画素アレイを製造し、光学顕微鏡により詳細に観察したところ、基板上の全ての画素にスカムおよび残渣が存在していないことが確認された。

【0077】

【実施例3】実施例1において、カラーフィルタ用感光※30

※放射線性組成物1に代えて表3に示すカラーフィルタ用感光線性組成物3を用いた以外は、実施例1と同様にし
て青色画素を形成した。

【0078】

【表3】

組成物 3	化合物名	重量部
[A] 顔 料	C. I. Pigment Blue 15 (青色)	150
[B] 酸基を含有する樹脂	ベンジルメタクリレート/メタクリル酸/スチレン共重合体 (重量組成比65/25/10、重量平均分子量 40,000)	100
[C] フェノール性化合物	4,4'-(1-フェニルエチリデン)ビスフェノール	80
[D] メラミン類等	ヘキサプトキシメチルメラミン	20
[E] フリル基含有 トリアジン	2-[(5'-エチル-2'-フリル) ビニレン]-4,6-ビス (トリクロ ロメチル)-s-トリアジン	10
[F] 有機酸化合物	マロン酸	5
[G] 溶 剤	エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート	1500

【0079】上記のようにしてガラス基板上に10 μ m角の青色画素アレイを製造したところ、画素が剥離することなく青色カラーフィルタを形成することができた。光学顕微鏡により詳細に観察したところ、基板上の全ての画素にスカムおよび残渣が存在していないことが確認された。

【0080】

*

組成物4	化合物名	重量部
[A] 顔料	C. I. Pigment Green 7 (緑色)	150
[B] 酸基を含有する樹脂	ベンジルメタクリレート/メタクリル酸/ポリスチレンマクロモノマー重合体(*1) (重量組成比65/25/10、重量平均分子量 55,000)	100
[C] フェノール性化合物	2,2,4-トリメチル-7,2',4'-トリヒドロキシフラバン	80
[D] メラミン類等	ヘキサメトキシメチルメラミン	25
[E] フリル基含有トリアジン	2-[(5'-プロピル-2'-フリル) ビニレン]-4,6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン	10
[F] 有機酸化合物	シトラコン酸	5
[G] 溶剤	エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート	1500

(*1) マクロモノマーAS-6 (東亜化成化学工業製)

【0082】上記のようにしてガラス基板上に10 μ m角の緑色画素アレイを製造し、光学顕微鏡により詳細に観察したところ、基板上の全ての画素にスカムおよび残渣が存在していないことが確認された。

【0083】

【実施例5】実施例1において、カラーフィルタ用感光

*【実施例4】実施例1において、カラーフィルタ用感光線性組成物1に代えて表4に示すカラーフィルタ用感光線性組成物4を用いた以外は、実施例1と同様にして緑色画素を形成した。

【0081】

【表4】

30 射線性組成物1に代えて表5に示すカラーフィルタ用感光線性組成物5を用いた以外は、実施例1と同様にして緑色画素を形成した。

【0084】

【表5】

組成物 5	化合物名	重量部
[A] 顔料	C. I. Pigment Green 7 (緑色)	150
[B] 酸基を含有する樹脂	ベンジルメタクリレート/メタクリル酸/ヒドロキシエチルメタクリレート/ポリスチレンマクロモノマー共重合体(*1) (重量組成比85/12.5/12.5/10、重量平均分子量 25,000)	100
[C] フェノール性化合物	ビスフェノールA F	80
[D] メラミン類等	ヘキサメトキシメチルメラミン	25
[E] フリル基含有 トリアジン	2-[(5'-プロピル-2'-フリル) ビニレン]-4,6-ビス (トリクロロメチル)-s-トリアジン	10
[F] 有機酸化合物	シトラコン酸	5
[G] 溶 剤	3-エトキシプロピオン酸エチル	1500

(*1) マクロモノマーA-S-6 (東亜合成化学工業製)

【0085】上記のようにしてガラス基板上に100μm角の緑色画素アレイを製造したところ、画素が剥離することなく緑色カラーフィルタを形成することができた。光学顕微鏡により詳細に観察したところ、基板上の全ての画素にスカムおよび残渣が存在していないことが確認された。

【0086】

*【実施例6】実施例1において、ソーダガラス基板には逆光層を形成せず、またカラーフィルタ用感光放射線性組成物1に代えて表6に示すカラーフィルタ用感光放射線性組成物6を用いた以外は、実施例1と同様にして黒色画素を形成した。

【0087】

*

【表6】

組成物 6	化合物名	重量部
[A] 顔料	C. I. Pigment Black 7 (黒色)	150
[B] 酸基を含有する樹脂	ベンジルメタクリレート/メタクリル酸/スチレン共重合体 (重量組成比85/25/10、重量平均分子量 40,000)	100
[C] フェノール性化合物	4,4'-(1-フェニルエチリデン)ビスフェノール	80
[D] メラミン類等	ヘキサブトキシメチルメラミン	20
[E] フリル基含有 トリアジン	2-[(5'-エチル-2'-フリル) ビニレン]-4,6-ビス (トリクロロメチル)-s-トリアジン	10
[F] 有機酸化合物	マロン酸	5
[G] 溶 剤	エチレンジグリコールモノメチルエーテルアセテート	1500

【0088】上記のようにしてガラス基板上に100μm 50 角の黒色画素アレイを製造したところ、画素が剥離する

ことなく青色カラーフィルタを形成することができた。
光学顕微鏡により詳細に観察したところ、基板上の全ての画素にスカムおよび残渣が存在していないことが確認された。

【0089】

【比較例1】実施例1において、カラーフィルタ用感光

*放射線性組成物1に代えて表7に示すカラーフィルタ用感光放射線性組成物7を用いた以外は、実施例1と同様にして青色画素を形成した。

【0090】

【表7】

組成物7	化合物名	重量部
[A] 顔料	C. I. Pigment Red 177 (赤色)	150
[B] 酸基を含有する樹脂	ベンジルメタクリレート/メタクリル酸/スチレン共重合体 (重量組成比65/25/10、重量平均分子量 40,000)	100
[C] フェノール性化合物	重量平均分子量 6000 のノボラック樹脂 (*2)	80
[D] メラミン類等	ヘキサメトキシメチルメラミン	20
[E] フリル基含有 トリアジン	2-[(5'-メチル-2'-フリル)ピニレン]-4,6-ビス(トリクロ ロメチル)-s-トリアジン	10
[F] 有機酸化合物	アジピン酸	5
[G] 溶剤	ジエチレングリコールジメチルエーテル	1500

(*2) m-クレゾールとp-クレゾールとを7:3の重量比で混合し、ホルマリンを添加した後、
触媒としてシュウ酸を加えて、常法により合成されたノボラック樹脂

【0091】上記のようにしてガラス基板上に10μm
角の色画素アレイを製造し、光学顕微鏡により詳細に観
察したところ、画素周辺にかなりのスカムおよび残渣が
存在していた。

【0092】

【比較例2】実施例1において、カラーフィルタ用感光

放射線性組成物1に代えて表8に示すカラーフィルタ用感光放射線性組成物8を用いた以外は、実施例1と同様にして青色画素を形成した。

【0093】

【表8】

組成物 8	化合物名	重量部
[A] 顔料	C. I. Pigment Blue 15 (青色)	150
[B] 酸基を含有する樹脂	ベンジルメタクリレート/メタクリル酸/スチレン共重合体 (重量組成比85/25/10、重量平均分子量 40,000)	100
[C] フェノール性化合物	4,4'-(1-フェニルエチリデン)ビスフェノール	80
[D] メラミン類等	平均分子量3000のプトキシメチル化メラミン樹脂	20
[E] フリル基含有 トリアジン	2-[(5'-エチル-2'-フリル) ビニレン]-4,6-ビス (トリクロ ロメチル)-s-トリアジン	10
[F] 有機酸化合物	マロン酸	5
[G] 溶 剤	エチレンジグリコールモノメチルエーテルアセテート	1500

【0094】上記のようにしてガラス基板上に10μm角の青色画素アレイを製造したところ、画素の一部が剥離していた。光学顕微鏡により詳細に観察したところ、画素周辺にスカムおよび残渣が認められた。

【0095】

【発明の効果】本発明に係るカラーフィルタ用感放射線性組成物を用いて画素を形成すると、微小サイズであって*

＊でも表面に凹凸がなく基板との密着性に優れた画素を形成することができる。また画素基板上の非露光部には感放射線性組成物の未溶解物を残存することがない。

【0096】したがって本発明に係る感放射線性組成物を用いると、高精細な画素からなる高性能のカラーフィルタを、優れた歩留まりで製造することができる。

フロントページの続き

(51)Int. Cl.³

G 03 F 7/029

7/033

識別記号

片内整理番号

F I

技術表示箇所